

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLANDJ1046 U.S. PTO
09/866298

05/25/01

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 25 932.4
Anmeldetag: 26. Mai 2000
Anmelder/Inhaber: Carl Freudenberg,
Weinheim/DE
Bezeichnung: Polyurethan-Formkörper
IPC: C 08 J, C 08 G, C 09 J

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. März 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

19.05.2000

Ro/de

5 Anmelderin: Firma Carl Freudenberg, 69469 Weinheim

Polyurethan-Formkörper

10 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polyurethan-Formkörper, die eine hohe Lichtehtheit sowie eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen.

15

Aus den Dokumenten DE 26 58 136 und DE 42 03 307 sind thermoplastisch verarbeitbare Formmassen bekannt, die aus Gemischen verschiedener aliphatischer Polyole und 1,6-Hexamethylendiisocyanat mit Kettenverlängerungsmitteln wie 1,4-Butandiol bestehen. Die dort beschriebenen Polyurethan-Formmassen können insbesondere zur Herstellung von
20 Lebensmittelverpackungen, aber auch zur Herstellung von Folien für dekorative Anwendungen eingesetzt werden.

Allerdings ist der Einsatz der bekannten Polyurethan-Formmassen im Kraftfahrzeug-Innenbereich aufgrund der verschärften Forderungen der
25 Automobilindustrie an die zur Herstellung der Armaturentafelhaut eingesetzten Materialien, wonach diese eine Narben- und Heißlichtstabilität bis mindestens 130°C besitzen sollen, nicht gewährleistet.

Auch eine Anwendung als Lebensmittelverpackung und als Formkörper für den
30 hygienischen oder medizinischen Gebrauch ist hinsichtlich der Heißdampfsterilisierbarkeit nicht im ausreichenden Maße gegeben.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, einen Polyurethan-Formkörper, Verfahren zu seiner Herstellung sowie für seine Verwendung anzugeben, der eine hohe Heißlichtechtheit sowie eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit aufweist.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den gattungsgemäß angegebenen Polyurethan-Formkörper gelöst, der in der in Anspruch 1 dargelegten Weise erhältlich ist.

10 Überraschender Weise wurde gefunden, daß aliphatische, lineare, langkettige, thermoplastische Polyurethane durch den Zusatz einer latent reaktiven Vernetzer-Komponente, die erst unter den Verarbeitungsbedingungen bei erhöhter Temperatur zu einem höhermolekularen, verzweigten Polyurethan führt, deutlich verbessert werden. Insbesondere weisen die
15 erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper eine höhere Temperatur- und Heißlichtstabilität sowie Wärmeformbeständigkeit auf, die sich in den nachfolgenden vorteilhaften Eigenschaften widerspiegeln:

20

- gute Verarbeitbarkeit in Thermoplast-Verarbeitungsverfahren wie Spritzgießen, Schmelzextrusion, Schmelzspinn-, Sinter- oder Schmelzklebverfahren,
- gutes Kristallisationsverhalten, insbesondere eine schnelle Rekristallisation für einen wirtschaftlichen Verarbeitungsprozeß in den vorgenannten Verfahren,
- hohe Zug-, Einreiß- und Weiterreißfestigkeit,
- 25 - gute elastische Eigenschaften,

Bevorzugte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper sind in den Ansprüchen 2 und 6 dargelegt.

Erfindungsgemäß werden die Polyurethan-Formkörper hergestellt, indem aus den Komponenten a) bis c) eine thermoplastische Polyurethan-Formmasse hergestellt und in Pulver- oder Granulatform mit der Komponente d) gut homogenisiert, die homogenisierte Masse zu einem Formkörper geformt und
5 bei Temperaturen von 80 bis 240°C nachvernetzt wird. Die so hergestellten Polyurethan-Formkörper besitzen hohe Festigkeits- und gute elastische Eigenschaften und eine hohe Lichtechtheit. Weiterhin sind sie bis mindestens 150°C formstabil, d.h., sie zeigen keine Veränderungen der Narbenstabilität bei Verwendung als Oberflächenmaterialien.

10

Vorzugsweise werden die Polyurethan-Formkörper hergestellt, indem die Komponente d) in flüssiger, pastöser oder fester Form bei Raumtemperatur in einem Taumelmischer durch Auftrommeln auf die aus den Komponenten a) bis c) erhaltene thermoplastische Polyurethan-Formmasse aufgebracht wird. Die
15 Lagerstabilität des Gemischs aus thermoplastischer Polyurethan-Formmasse und der Vernetzerkomponente d) ist abhängig von deren Reaktivität. So kann z.B. eine Mischung vom einem flüssigen, aliphatischen Di- oder Triisocyanat als Vernetzerkomponente innerhalb von 24 Stunden Lagerzeit bei Raumtemperatur unter den gleichen Verarbeitungsbedingungen im
20 Thermoplast-Verfahren verarbeitet werden, während Mischungen mit festen dimeren Isocyanaten oder Endgruppen blockierten Isocyanaten als Vernetzungskomponente über mehrere Monate bei Raumtemperatur lagerstabil sind. Die Verarbeitung des Gemisches aus den Komponenten a) bis c) erhaltene thermoplastische Polyurethan-Formmasse und der Vernetzer-
25 komponente d) erfolgt in einem Thermoplast-Verfahren bei erhöhter Temperatur. Durch das gleichzeitige Aufschmelzen und Verfließen des thermoplastischen Polyurethans und der Vernetzungskomponente wird eine weitere innige Vermischung der Komponenten erzielt. Die Vernetzungskomponente wird bei den erhöhten Temperaturen aktiviert und es erfolgt eine

Nachvernetzung der aktiven Wasserstoffgruppen über Urethanbindungen sowie Hydroxylgruppen. Die Umsetzung zum erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper mit höherer Wärmeform-Beständigkeit ist je nach Reaktivität der Vernetzungskomponente sofort nach dem Verarbeitungsprozeß oder auch erst
 5 nach mehreren Tagen Lagerzeit abgeschlossen.

Bevorzugte Verwendungen sind in den Ansprüchen 8 bis 12 dargelegt.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyurethan-Formkörper weisen wie die
 10 nachfolgend angegebenen Beispiele zeigen keine mechanischen oder verarbeitungstechnischen Nachteile gegenüber den bekannten aliphatischen thermoplastisch verarbeitbare Polyurethan-Formmassen auf. In der erfindungsgemäßen Anwendung als Oberflächenmaterial besitzen sie nachfolgenden Vorteile:

- 15 - trockener, lederartiger Griff,
- eine verbesserte Beständigkeit gegen Löse- und Reinigungsmittel,
- eine verringerte Kratzempfindlichkeit sowie
- eine verbesserte Abriebbeständigkeit.

Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper in ihrer
 20 Verwendung als Schmelzkleber oder Haftmassen für textile Anwendungen

- eine verbesserte Wasch- und Reinigungsbeständigkeit sowie
- eine verbesserte Adhäsion bei höheren Temperaturen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper können bei ihrer Herstellung
 25 noch mit bekannten Füll- und Zuschlagstoffen, Flamm- und Alterungsschutzmitteln sowie Verarbeitungshilfen und Pigmenten versetzt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1**Zusammensetzung der Mischung**

100,00 Gewichtsteile Polycaprolacton mit einem Molekulargewicht von 2000

5 und einer OH-Zahl von 56,0,

15,57 Gewichtsteile 1,6-Hexandiol,

30,00 Gewichtsteile 1,6-Hexamethyldiisocyanat

Herstellungsverfahren

10

1. Stufe

Polycaprolacton, 1,6-Hexandiol und 1,6-Hexamethyldiisocyanat werden unter Rühren in einem Reaktionskessel auf 80°C erwärmt. Durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur in etwa 12 Minuten auf 180°C an.

15 Bei dieser Temperatur wird das Produkt auf eine Polytetrafluorethylen-Folie gegossen. Nach etwa 8 Stunden kann die entstandene Platte zu Granulat verarbeitet werden.

Das so erhaltene thermoplastische Polyurethan weist folgende

20 Schmelzeigenschaften auf:

Schmelzpunkt: 160°C,

Schmelzindex nach DIN ISO 1133 bei 2,16 kg Belastung,

gemessen bei 170°C: 17 g/10 min,

gemessen bei 200°C: 60 g/10 min,

25 gemessen bei 220°C: 144 g/10 min.

2. Stufe

100,00 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans aus Stufe eins werden mit

8,00 Gewichtsteilen eines Triisocyanats mit einem Molekulargewicht von 478 g/mol und einem Isocyanatgehalt von 16 Gew.% (Kondensationsprodukt von Hexymethylendiisocyanat mit Biuretstruktur)

5 eine Stunde bei Raumtemperatur in einem Taumelmischer gemischt. Anschließend wird die noch gut rieselfähige, pulverige Masse nach dem bekannten Powder-Slush-Verfahren in einem offenen beheizten Werkzeug bei einer Temperatur von etwa 225°C zu einer 1 mm dicken Folie gesintert.

10 Folgende Eigenschaften wurden für dieses Material ermittelt:

Schmelzpunkt: 190°C,

Schmelzindex nach DIN ISO 1133 bei 2,16 kg Belastung,

gemessen bei 170°C: nicht meßbar,

gemessen bei 200°C: nicht meßbar,

15 gemessen bei 220°C: 8 g/10 min;

Wärmealterung eines Formteils in 500 Stunden bei 140°C: keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur;

Heißlichtalterung in 500 Stunden bei 130°C: keine Verfärbung, keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur

20

Beispiel 2

Stufe 1

25 Gemäß Stufe 1 des Beispiels 1 wurde ein thermoplastisches Polyurethan hergestellt.

Stufe 2

100,00 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans aus Stufe eins werden mit

10,00 Gewichtsteilen eines dimeren Isocyanats auf Basis von Isophorondiisocyanat mit Uretdion-Struktur und einem Isocyanatgehalt von 16 Gew.% wurden analog Beispiel 1 umgesetzt.

Folgende Eigenschaften wurden für dieses Material ermittelt:

- 5 Schmelzpunkt: 190 bis 195°C,

Schmelzindex nach DIN ISO 1133 bei 2,16 kg Belastung,

gemessen bei 170°C: nicht meßbar,

gemessen bei 200°C: nicht meßbar,

gemessen bei 220°C: 65 g/10 min;

- 10 Wärmealterung eines Formteils in 500 Stunden bei 140°C: keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur;

Heißlichtalterung in 500 Stunden bei 130°C: keine Verfärbung, keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur

15 **Beispiel 3**

Stufe 1

Gemäß Stufe 1 des Beispiels 1 wurde ein thermoplastisches Polyurethan hergestellt.

20

Stufe 2

100,00 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans aus Stufe eins werden mit

3,00 Gewichtsteilen Paraformaldehyd wurden analog Beispiel 1 umgesetzt.

- 25 Folgende Eigenschaften wurden für dieses Material ermittelt:

Schmelzpunkt: nicht mehr aufschmelzbar,

Schmelzindex nach DIN ISO 1133 bei 2,16 kg Belastung,

gemessen bei 170°C: nicht meßbar,

gemessen bei 200°C: nicht meßbar,

gemessen bei 220°C: nicht meßbar;

Wärmealterung eines Formteils in 500 Stunden bei 140°C: keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur;

- Heißlichtalterung in 500 Stunden bei 130°C: keine Verfärbung, keine
5 Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur

Vergleichsbeispiel

- 10 Als Vergleichsbeispiel dient ein thermoplastisches Polyurethan, welches gemäß Stufe 1 des Beispiels 1 erhalten wurde.

- Das Vergleichsmaterial zeigte einen niedrigeren Schmelzpunkt und den meßbare Schmelzindizes für den gesamten gemessenen Temperaturbereich sowie bei der Wärme- und Heißlichtalterung Veränderungen an der Oberfläche
15 und der Narbenstruktur ab 120°C.

Patentansprüche

1. Polyurethan-Formkörper, erhältlich durch Umsetzung
 - a) eines oder mehrerer aliphatischer Polyole mit einem Molekulargewicht
5 von 450 bis 6000 g/mol und einer OH-Zahl von 10 bis 235
 - b) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanate in einem
Äquivalenzverhältnis des Diisocyanats zum Polyol von 1,2 : 1,0 bis
16,0 : 1,0, c) Diolen als Kettenverlängerungsmittel mit einem
10 Molekulargewicht von 60 bis 450 g/mol, wobei die NCO-Kennzahl,
gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalenz-
verhältnisse von Isocyanatgruppen zur Summe der Hydroxylgruppen
von Polyol und Kettenverlängerungsmittel in einem Bereich von 90 bis
105 liegt und
 - d) einer zur Nachvernetzung geeigneten mindestens bifunktionellen
15 Reaktionskomponente, die mit den endständigen OH-Gruppen der
Polyurethankette sowie den aciden Wasserstoffatomen der Urethan-
Gruppen reagieren und zu Verzweigungsreaktionen führen, wobei das
durch Umsetzung aus den Komponenten a) bis c) in einer ersten Stufe
gebildete thermoplastische Polyurethan mit 0,2 bis 25 Gewichtsteilen
20 der Komponente d) bezogen auf 100 Gewichtsteile des
thermoplastischen Polyurethans in einer zweiten Stufe homogen
gemischt, zum Formkörper geformt und bei Temperaturen von 80 bis
240°C nachvernetzt ist.
- 25 2. Polyurethan-Formkörper nach Anspruch 1, erhältlich durch die
Verwendung von Polyadipaten auf Basis von Ethylenglykol,
Diethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol,
Neopentylglykol und Kombinationen dieser Glykole, Polycaprolactone,
Polycarbonate, Polytetrahydrofuran oder Kombinationen daraus sowie

Copolymere der entsprechenden Monomeren oder Gemische aus den genannten Polymeren als Polyolkomponente a).

- 5 3. Polyurethan-Formkörper nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, erhältlich durch die Verwendung von Hexamethylen-diisocyanat, Methylpentamethylen-diisocyanat, Ethyl-butylen-diisocyanat, Isophoron-diisocyanat, Cyclohexan-diisocyanat, Methyl-cyclohexan-diisocyanat und/oder Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische als Komponente b).

10

4. Polyurethan-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, erhältlich durch die Verwendung von Ethandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Cyclohexandiol, und/oder Polytetramethylenglykole als Komponente c).

15

5. Polyurethan-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich durch die Verwendung von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di-, Tri- und/oder Polyisocyanaten, Isocyanate mit Allophanat-, Biuret- oder Uretidion-Struktur mit freien oder blockierten Isocyanatgruppen auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, Isophoron-diisocyanat und/oder Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie Polyurethan-Prepolymere auf Basis aliphatischer und cycloaliphatischer Diisocyanate mit freien und/oder blockierten Isocyanatgruppen als Komponente d).

20

- 25 6. Polyurethan-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich durch die Verwendung von Paraformaldehyd, Melaminformaldehyd, Bisoxazoline und/oder Epoxidharzen als Komponente d).

7. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Komponenten a) bis c) in einer ersten Stufe eine thermoplastische Polyurethan-Formmasse hergestellt und in Pulver- oder Granulatform in einer zweiten Stufe mit der Komponente d) gut homogenisiert, die homogenisierte Masse zu einem Formkörper geformt und bei Temperaturen von 80 bis 240°C nachvernetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente d) in flüssiger, pastöser oder fester Form bei Raumtemperatur in einem Taumelmischer durch Auftrommeln auf die aus den Komponenten a) bis c) in der ersten Stufe erhaltene thermoplastische Polyurethan-Formmasse aufgebracht wird.
9. Verwendung eines Polyurethan-Formkörpers erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Oberflächenmaterialien für den Einsatz im Kraftfahrzeug-Innenbereich.
10. Verwendung eines Polyurethan-Formkörpers erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Verpackung von Lebensmitteln.
11. Verwendung eines Polyurethan-Formkörpers erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern und Folien für hygienische und medizinische Anwendungen.
12. Verwendung eines Polyurethan-Formkörpers erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Schmelzklebern und Haftmassen für textile Anwendungen.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Polyurethan-Formkörper, der frei von migrationsfähigen Nebenprodukten ist und eine hohe Lichtehttheit sowie eine verbesserte Temperaturstabilität aufweist.

Erfindungsgemäß ist ein solcher Polyurethan-Formkörper erhältlich durch Umsetzung

- a) eines oder mehrerer aliphatischer Polyole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 6000 g/mol und einer OH-Zahl von 10 bis 235
- b) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanate in einem Äquivalenzverhältnis des Diisocyanats zum Polyol von 1,2 : 1,0 bis 16,0 : 1,0, c) Diolen als Kettenverlängerungsmittel mit einem Molekulargewicht von 60 bis 450 g/mol, wobei die NCO-Kennzahl, gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalenzverhältnisse von Isocyanatgruppen zur Summe der Hydroxylgruppen von Polyol und Kettenverlängerungsmittel in einem Bereich von 90 bis 105 liegt und
- d) einer zur Nachvernetzung geeigneten mindestens bifunktionellen Reaktionskomponente, die mit den endständigen OH-Gruppen der Polyurethankette sowie den aciden Wasserstoffatomen der Urethan-Gruppen reagieren und zu Verzweigungsreaktionen führen, wobei das durch Umsetzung aus den Komponenten a) bis c) in einer ersten Stufe gebildete thermoplastische Polyurethan mit 0,2 bis 25 Gewichtsteilen der Komponente d) bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans in einer zweiten Stufe homogen gemischt, zum Formkörper geformt und bei Temperaturen von 80 bis 240°C nachvernetzt ist.